بسم الله الرحمن الرحيم

امتزاز بعض الصبغات القاعدية على طين البنتونيت السعودي

تقديم :
سلوى بنت بدر الرشيدان

يحتوي العرض على عدة أجزاء

الجزء الأول :- المقدمة وتحتوي على

١- نبذة عن التلوث البيئي بالصبغات.

٢- تصنيف الصبغات.

٣- الصبغات القاعدية.

٤- طرق التخلص من الصبغات.

٥- طريقة الامتزاز.

٦- أنواع المواد المازة.

الجزء الثاني : الجزء العملي.

الجزء الثالث : النتائج والمناقشة.

الجزء الأول : المقدمة

إن مشكلة التلوث البيئي من أبرز المشاكل التي تواجه العالم اليوم في كل مكان سواء كان تلوثاً مائياً أو جوياً أو تلوث التربة ، ولقد حرص الباحثين والمهتمين لإيجاد حلول (اقتصادية – سريعة – سهلة) لمعالجة هذا التلوث بجميع أشكاله.

ولعلنا في المملكة العربية السعودية نواجه نفس التحدي العالمـــي من ناحية التلوث المائي حيث ينتج هذا التلوث من مسببات عدة مثل العناصر الثقيلة وغيرها ، أحد هذه الملوثات هي الأصباغ التي مصدرها مخلفات مصـــانع النسيج والمطاط و الورق و البلاستيك ومنتجات التجميل وبعض الأغذية.

ويقدر التلوث المائي **بالأصبـــاغ في العالم** تقريبا ١٠ مليون كجم في السنة ، ١-٢ مليون كجم منها تدخل المحيط الحيوي .

أضرار الصبغة :

على الرغم من تعدد استعمالات الصبغة و فوائدها إلا أنه في المقابل لها سلبيات تنتج من كونها أحد المواد الكيميائية التي تُحضر من مركبات أروماتية ضارة.

وجود الصبغة حتى **بتراكيز قليلة** يؤدي إلى أضرار صحية بالغة على كل من :

١- الأحياء المائية .

٢- من الممكن أن تؤثر على نمو النباتات

٣- تؤثر على البشر بحيث أنها تؤثر على

أ- وظائف الكلى

ب- الكبد

ج- الدماغ

د- الجهاز العصبي المركزي

لذلك أصبحت إزالـــة الصبغة من المخلفات المائية بالغة الأهمية لمعالجة التلوث المائي.

تصنيف الصبغات:

يمكن تصنيف الصبغات إلى قسمين:

١- تصنيف كيميائي

وتحتوي الصبغات الغير أيونية و الأيونية

وتصنف الصبغات الأيونية إلى قسمين:

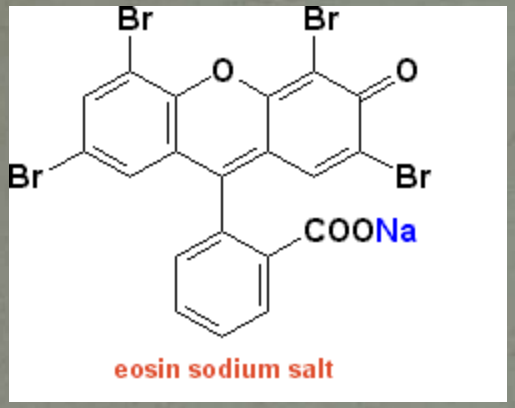
أ- كاتوينة (قاعدية) – لها شحنة موجبة

ب – أنيونية (حمضية) – لها شحنة سالبة

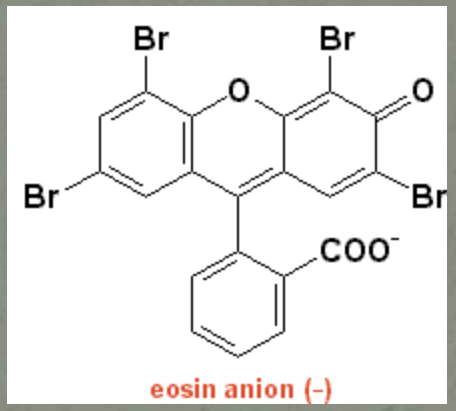
٢- تصنيف حسب مجال التطبيق

صبغات أنيونية ، صبغات مباشرة ، صبغات غير أيونية

الصبغات الأنيونية (الحمضية)



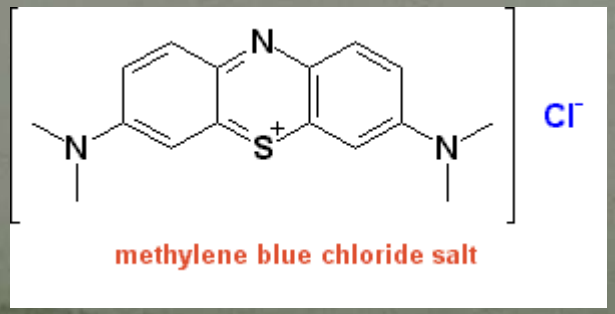
eosin sodium salt



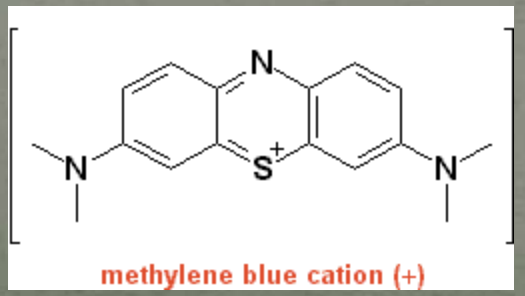
eosin anion (-)

+ Na^+
sodium cation (+)

الصبغات الكاتيونية (القاعدية)



methylene blue chloride salt



methylene blue cation (+)

+ Cl^-
chloride anion (-)

الصبغات القاعدية:

تعريف:-

هي صبغات كاتيونية تحملٍ شحنة موجبة مما يجعل لها خاصية الإنجذاب نحو المواد التي لها شحنة سالبة ، أيضاً الصبغـــات القاعديـــة تذوب جيداً في المـــاء .

وقد أُشير في الدراسات السابقة إلى أن الصبغات الكاتيونية أكثر **سميـــّة** من الصبغات الأنيونية ، كما تناولت الدراسات سلوك بعض هذه الصبغات في المحاليل المائية.

من الأمثلة على هذا النوع من الصبغات والتي لها استخداماتٍ عدة صبغتي :

Rhodamine B (RB) & Methylene Blue (MB)

طرق إزالة الصبغات من المحاليل المائية:

١- التجمع

٢- التلبد

٣- التحلل الضوئي

٤- الترشيح

٥- استخدام عوامل مؤكسدة

٦- طرق كهروكيميائية

٧- الامتـــزاز.

تعتمد طريقة **الإمتـــزاز** على طبيعة المادة المازة ، ويوجد العديد من المواد المازة التي استخدمت لهذا الغرض من أشهرها :

١- أكسيد المنجنيز
٢- السيلكا جل
٣- والكربون المنشط
٤- معادن الطين
وعدة مواد أخرى .

وعلـــى الرغم من كون الكربون المنشط من أكثر المواد المازة استخداماً وأكثرها فعالية لإزالة الصبغات من محاليلها المائية إلا أن **ثمنه باهظ** ، وهناك مواد مازة قد لا تكون مساحة السطح لديها عالية مما يجعلها محدودة الاستعمال إلا إذا ما تم زيادة مساحة السطح فيها عن طريق عمل بعض التعديلات بعدة طرق على المادة المازة لزيادة مساحة السطح .

إن مميزات عملية الإمتزاز عن بقية الطرق دفعت الباحثين دوماً إلى البحث عن مواد بديلة مازة وقد تناولت دراسات عديدة هذه المواد التي تتميز بعدة مميزات ومن أفضل المواد التي تعتبر مواد مازة جيدة هي معادن الطين.

يتميز الطين بعدة مميزات تجعل منها مادة مازة جيدة للصبغات وللعديد من المواد الضارة للبيئة مثل العنـــاصر الثقيلة وقد تناولتها الدراسات السابقة ، ولعل أبرز هذه المميزات هو :

١- توفرها بكميات كبيرة

٢- ورخص ثمنه

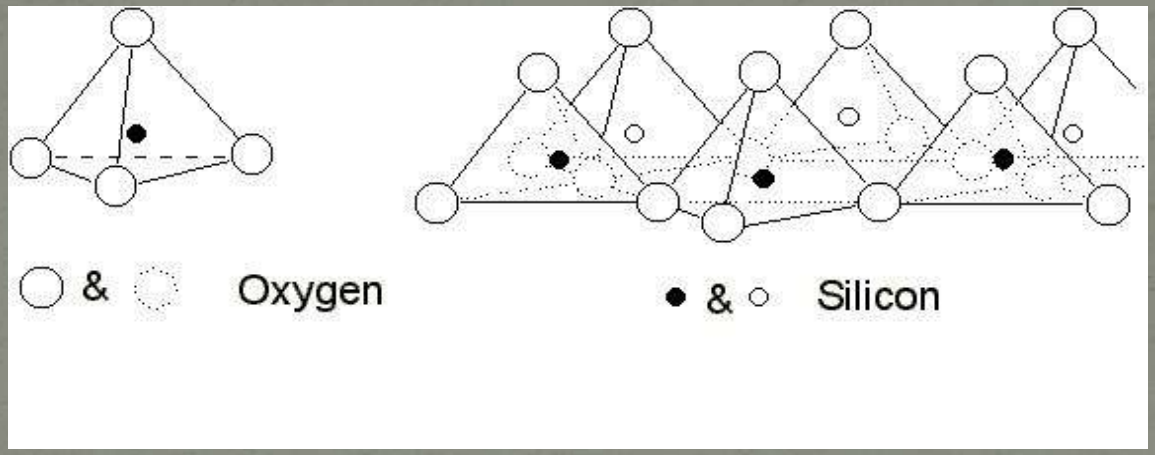
٣- مساحة سطح عاليـــة

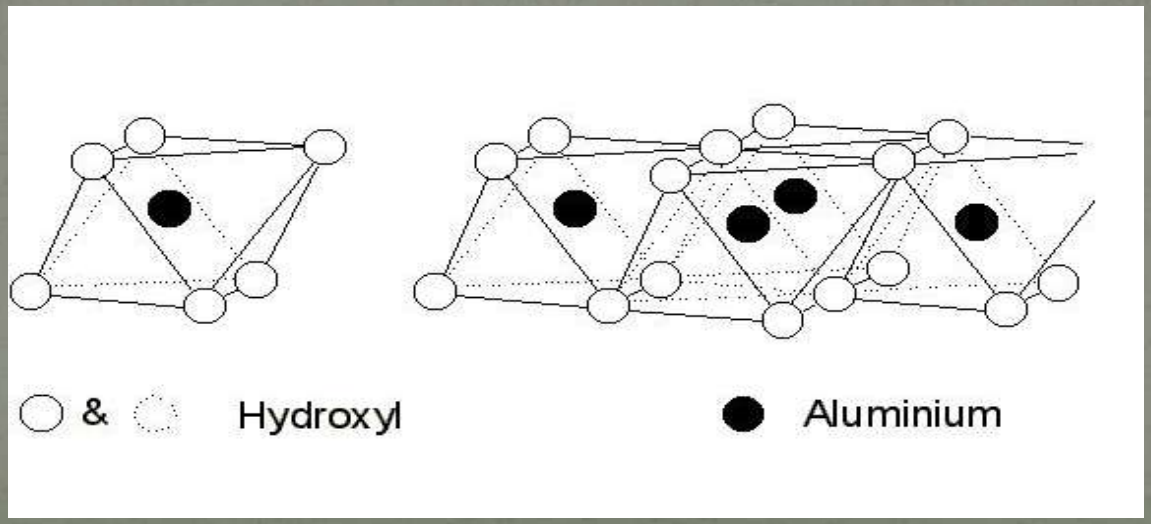
٤- سعة تبادلية كاتيونية عالية

بالإضافة إلى طبيعة التركيب الداخلي للطين والذي سوف نستعرضه فيما يلي:

التركيب البنائي للطين:

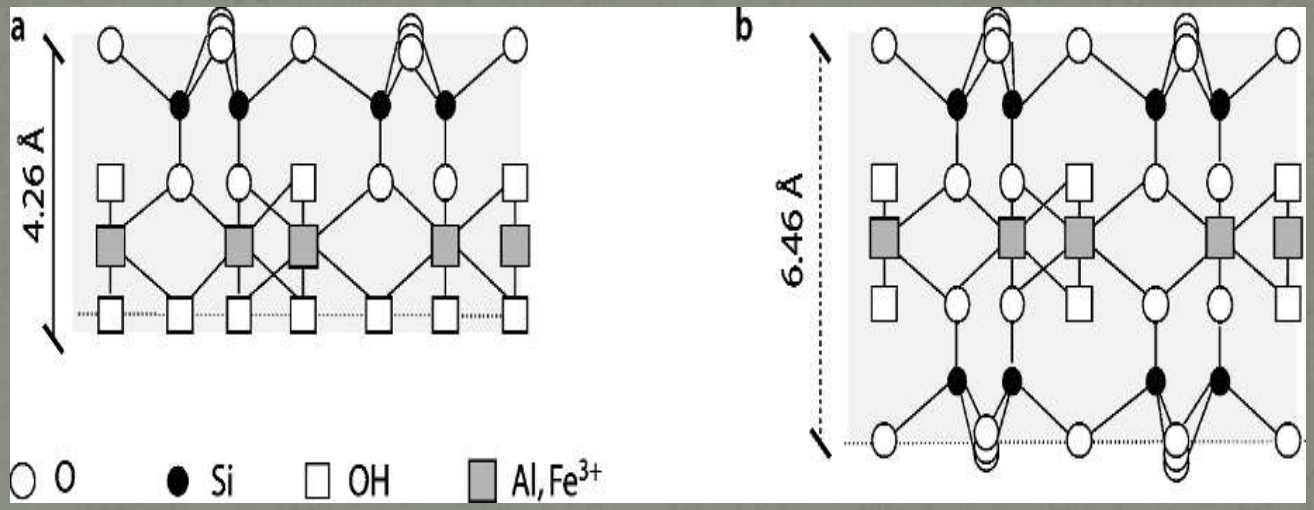
تتركب معادن الطين عموماً من طبقتين هي طبقة رباعي الأوجه والأخرى هي طبقة ثماني الأوجه.





بعد استعراض التركيب الأساسي لمعادن الطين بقي أن نشير إلى كيفية ارتباط هاتين الطبقتين في معادن الطين حيث يمكن أن ترتبط بعدة طرق مختلفة :

معادن الطين 2:1 (b) , 1:1 (a)



خصائص الطين التي تجعله مادة مازة جيدة

إضافة إلى المواصفات السابقة التي يتميز بها الطين كمادة مازة فإنه أيضاً يتميز بـــ :

١- طبيعة التركيب الفراغي لهذا النوع من معادن الطين 2:1 (الذي يسمح بدخول المواد الممتزة بين الطبقات)

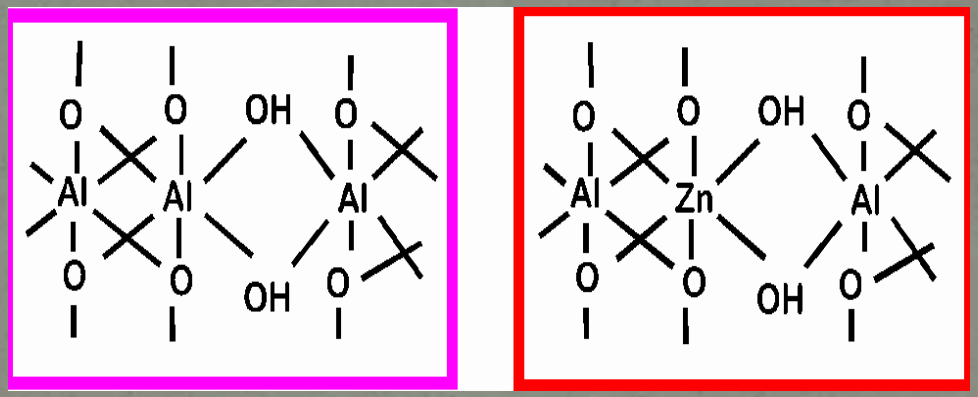
٢- أنه يحمل شحنة سالبة (ما يجعل منها مادة مازة جيدة للصبغات القاعدية ذات الشحنة الموجبة).

مصادر الشحنة في الطين:

١- الإحلال المتماثل

No substitution

Zn++ for Al+++



Neutral

-1 charge

٢- الروابط المنكسرة في حواف معادن الطين (شحنة تعتمد على pH)

حيث أنه في الوسط القاعدي :

$$\text{- Si- OH + OH} \rightarrow \text{-SiO}^{-} + H_2O \qquad (1)$$

أما في الوسط الحمضي :

$$\text{- Al-OH + H+} \rightarrow \text{Al- OH}^{2+} \qquad (2)$$

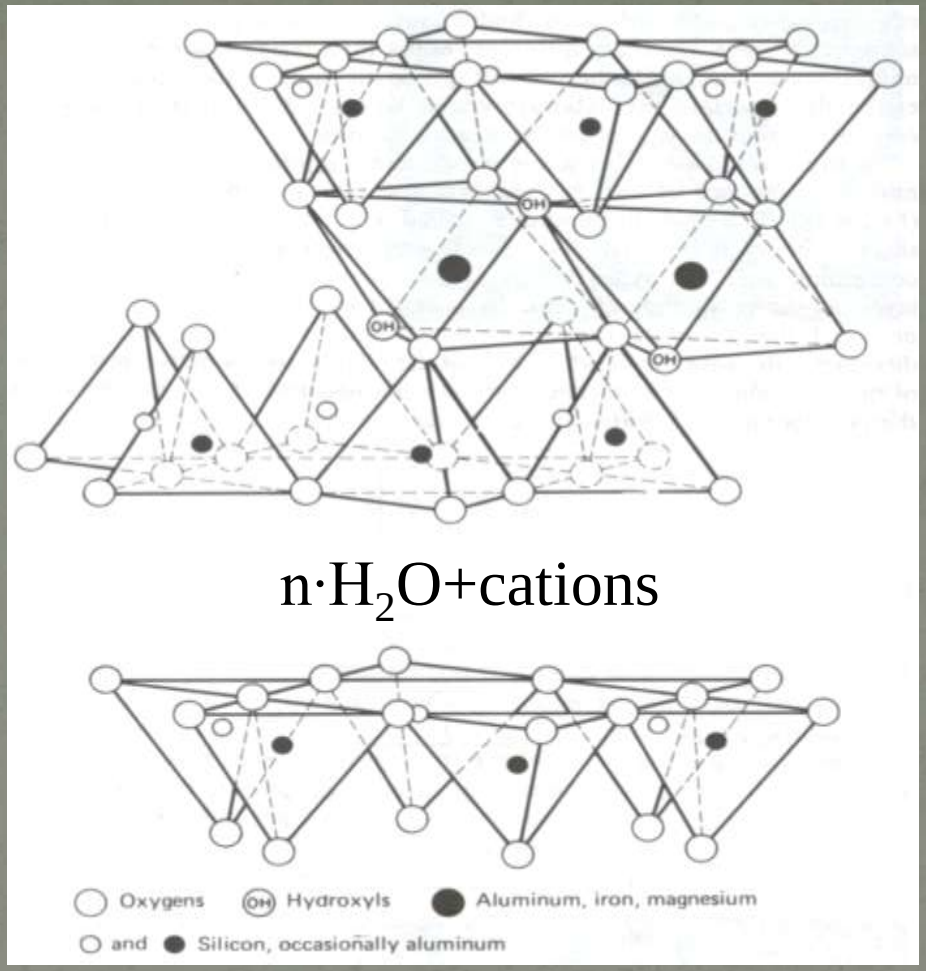
وعند pH معينة قد تتعادل الشحنة على سطح الطين ويطلق عليها نقطة الشحنة الصفرية وهي خاصية هامة لسطح الطين.

٣- تأين الهيدروجين من مجموعات الهيدروكسيل المعرضة على سطح المعادن.

طين البنتونيت:

يعتبر البنتـــونيـــت أحد أهم معادن الطين من المجموعة 2:1 و يتميز بأنه :

١- يحمل كمية شحنة سالبة عالية.
٢- يحدث لهذا الطين تمدد بين الطبقات.
٣- له مساحة سطح عالية
٤- سعة تبادلية عالية.



التركيب البنائي لطين البنتونيت

ونظراً لتوفر البنتونيت في المملكة العربية السعودية بكمية كبيرة و نتيجة لتلوث المياه بالصبغات في الصناعات العديدة فيهدف هذا البحث إلى :

الهدف من البحث:

١- تعيين بعض الخواص الهامة لطين البنتونيت السعودي قيد الدراسة مثل مساحة السطح (SA) و السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) و كمية الشحنة ممثلة في نقطة الشحنة الصفرية (PZC) ، كذلك معرفة التحليل المعدني والكيميائي لهذا الطين.

٢- إزالة و تخفيف تركيز صبغتي Rhodamine B وMethylene Blue من المحاليل المائية بواسطة امتزازها على سطح البنتونيت واختيار أفضل الظروف لذلك مثل تعيين زمن الإتزان ، ودرجة الحموضة (pH) ، كمية الطين ، القوة الأيونية و درجة الحرارة.

٣- دراسة حركية عملية الإمتزاز ، ودراسة منحنيات الإمتزاز وتعيين بعض الثوابت الثيرموديناميكية مثل الإنثالبي ΔH والإنتروبي ΔS والتغير في الطاقة الحرة ΔG.

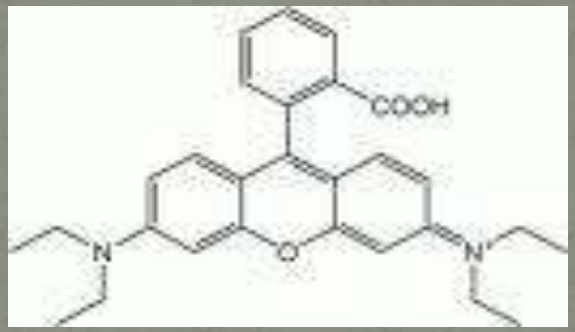
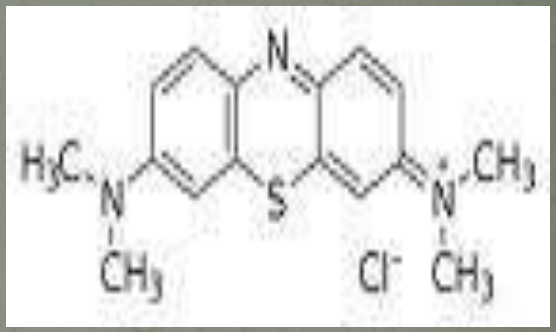
أ- الجزء العملي:

أولاً – الصبغات المستخدمة:

تم في هذا البحث اختيار نوعين من الصبغات القاعدية وهي **Rhodamine B** و **Methylene Blue** .

ويلخص الجدول التالي أهم الخواص لهاتين الصبغتين:

أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية للصبغات:

الخاصية	Rhodamine B	Methylene Blue
التركيب البنائي		
الوزن الجزيئي	479.02 g/mol	319.85 g/mol
المساحة الجزيئية	185 A^{o2}	130-135 A^{o2}
الأبعاد الجزيئية	1.44x1.09x0.64 nm	1.7x0.76x0.325 nm
الذائبية	تذوب في الماء والمذيبات العضوية	يذوب في الماء والكلوروفورم ومحدودة الذوبان في الكحول

٢- الطين المستخدم في البحث:

تم استخدام طين البنتونيت السعودي الغير معالج الموجود في منطقة خليص شمال مدينة جدة في المملكة العربية السعودية.

ثانياً – الطريقة العملية:

أ– توصيف الطين المستخدم:–

١ – تحليل X-ray:

تم استخدام تحليل X-ray diffraction للحصول على التحليل المعدني للطين وتم استخدام X-ray flourcense للحصول على التحليل الكيميائي للطين.

٢– تعيين مساحة السطح:

تم تعيين مساحة السطح باستخدام طريقة امتزاز Methylene Blue ثم معرفة أقصى كمية ممتزة لحساب مساحة السطح.

٣- تعيين السعة التبادلية الكاتيونية:

تم تعيين السعة التبادلية باستخدام طريقة Amonium acetate ،وذلك أولاً بتحضير Na-Bentonite بتشبيع الطين بمحلول NaCl ومن ثم استبدال عنصر Na بـ NH_4 وبتقدير عنصر Na الخارج من سطح الطين باستخدام جهاز الامتصاص الذري يمكن حساب السعة التبادلية الكاتيونية.

٤- تعيين نقطة الشحنة الصفرية:

يتم تعيين نقطة الشحنة الصفرية بقياس جهد زيتا من جهاز Zeta-Meter لمحلول البنتونيت الغروي عند قيم pH مختلفة.

ب – دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز:

بداية يتم تحضير محلول الصبغة بتجفيف الصبغة لمدة ٢٤ ساعة عند ٥٠ درجة مئوية ثم تذاب الصبغة في ماء خالي من الأيونات بعدها تم تعيين λmax ومن ثم رسم منحنى التعيير القياسي بين الامتصاص و التركيز للصبغة لإيجاد قيمة معامل الامتصاص.

تشترك طرق دراسة العوامل في أنه يتم تحضير محلول الصبغة ذو التركيز المطلوب في **٥٠مل** من محلول الصبغة ثم يضاف الى الوزن المطلوب من البنتونيـــت ويتم الرج لمدة معينة هي زمن الاتزان مع ضبط pH عن طريق إضافة NaOH & HCl وقياس الـ pH بجهاز pH-meter

مع مراعاة تغييـــر الظروف كل مرة حسب العامل المراد ملاحظة تأثيره و بعد ذلك يتم فصل محلول الصبغة عن البنتونيـــت بواسطة جهاز الطرد المركزي وقياس امتصاص محلول الصبغة المتبقي.

يتم حساب الكمية الممتزة عن طريق القانون التالي:

$$Q_e = (C_o - C_e)V/W$$

تركيز الصبغات الابتدائي المستخدم :

$5x10^{-6}$ mol/L of Rhodamine B & $1x10^{-2}$ mol/L Methylene Blue

١- تعيين زمن الاتزان:

تم تعيين زمن الاتزان عن طريق قياس الكمية الممتزة عند عدة ازمنة مختلفة من ١٠دقائق الى ٢٤ ساعة وتم تحديد زمن الاتزان عند ثبات الكمية الممتزة مع الزمن.

٢- دراسة تأثير pH:

تم دراسة تأثير pH وذلك بتغيير الـ pH من ٢-١٠ وتم حساب الكمية الممتزة لملاحظة ذلك التأثير.

٣- تأثير القوة الأيونية:

تم دراسة تأثير القوة الايونية عند تراكيز مختلفة من NaCl من 0.1-0.6 M NaCl وكذلك تم حساب الكمية الممتزة لدراسة تأثير هذا العامل على امتـــزاز الصبغتين على البنتونيت.

٤- تأثير كمية الطين – البنتونيت:

تم دراسة تأثير كمية البنتونيت وذلك باختيار عدة أوزان مختلفة للبنتونيت من 5 – 0.5 جرام من البنتونيت وأيضاً تم حساب الكمية الممتزة بعد الوصول إلى الاتزان.

منحنيات الامتزاز:

بعد اختيار أفضل الظروف من العوامل السابقة تم تطبيقها لدارسة منحنيات الامتزاز وذلك باختيار تراكيز مختلفة من الصبغتين عند درجات حرارة مختلفة 298-328 K و من ثم تم حساب الكمية الممتزة لدراسة منحنيات الامتزاز.

الجزء الثالث : النتائج و المناقشة

١- تحليل X-Ray:

أ- التحليل الكيميائي للطين باستخدام XRF أنه يحتوي النسب التالية:

composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
wt.%	70.30	15.00	7.75	1.60	2.30	1.45	1.20	0.30

ب- أما ما تم الحصول عليه من التحليل المعدني باستخدام XRD اتضح ان البنتونيت السعودي يحتوي:

montmorillonite (68.74 %) , K-feldspar (15.72%) and Calcite (15,723%).

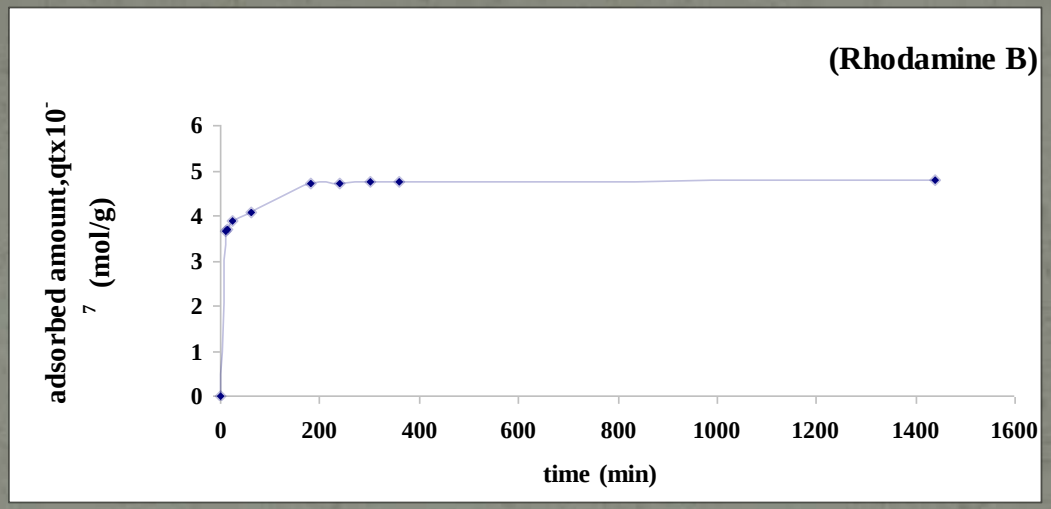
٢- تعيين مساحة السطح:

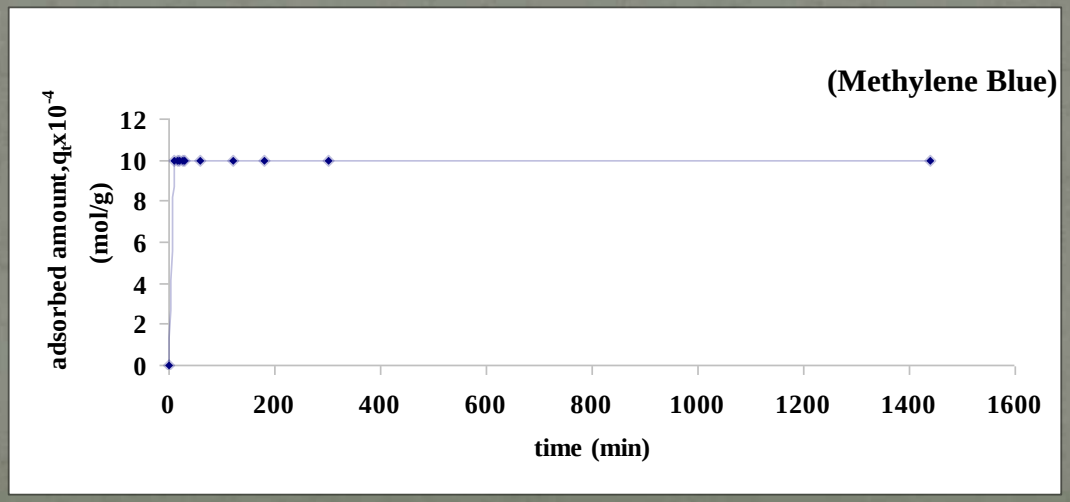
وجد أن مساحة السطح تقريباً $589\ m^2/g$ وهي قيمة تعتبر عالية ومميزة لنوع الطين المدروس بالرغم أنه **غيـــر معالـــج**.

٣- تعيين السعة التبادلية الكاتيونية:

وجد أن قيمة السعة التبادلية الكاتيونية تقريباً $80\ meq/100g$.

تعيين زمن الاتزان



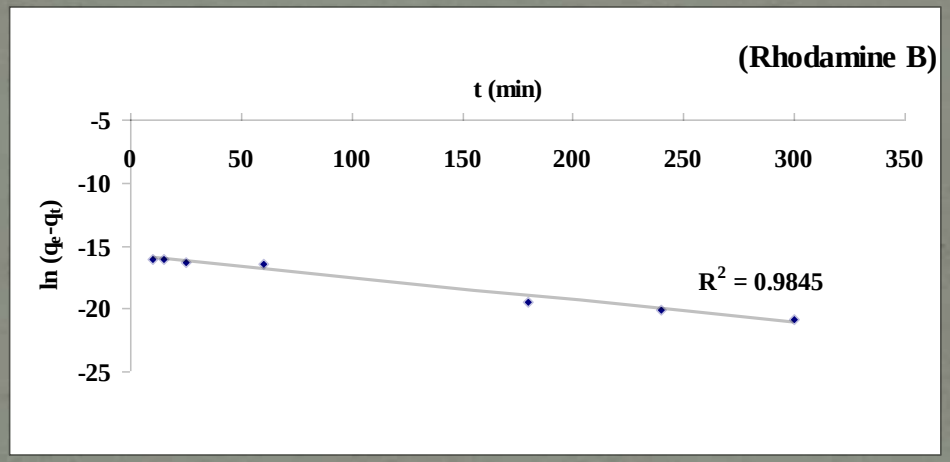


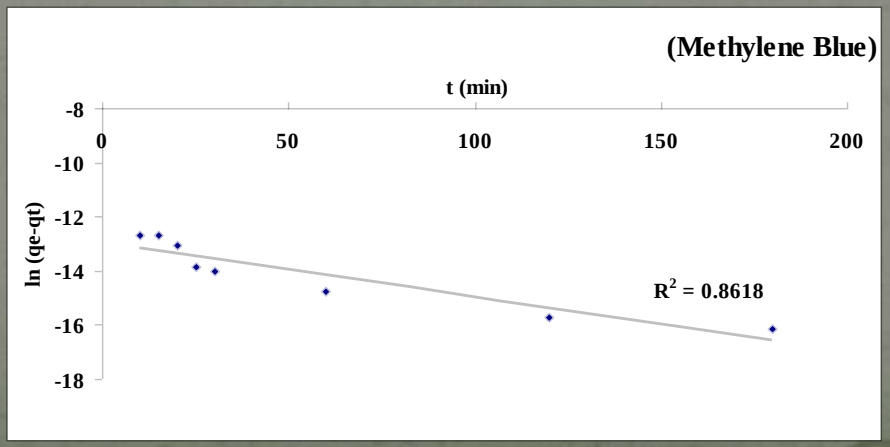
دراسة حركية الإمتزاز:

لدراسة حركية الامتزاز تم تطبيق معادلات الحركية المعروفة وهي معادلة الرتبة الأولى ومعادلة الرتبة الثانية.

معادلة الرتبة الاولى

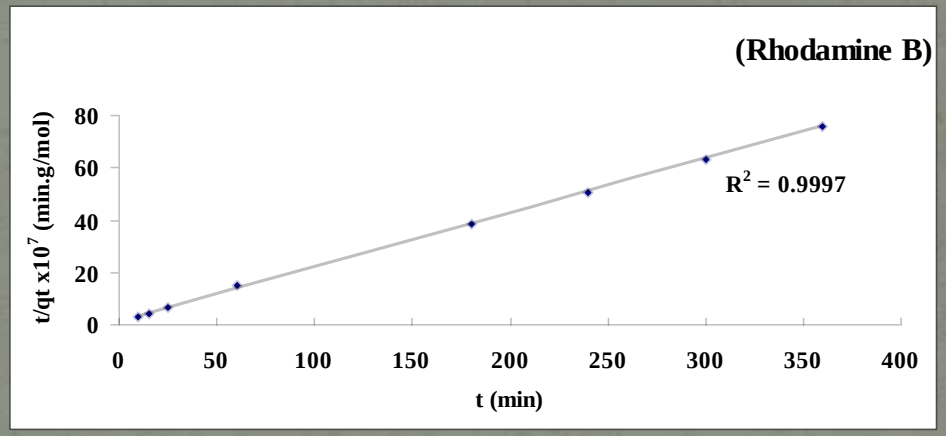
$$ln(qe-qt)=lnqe-k1t$$

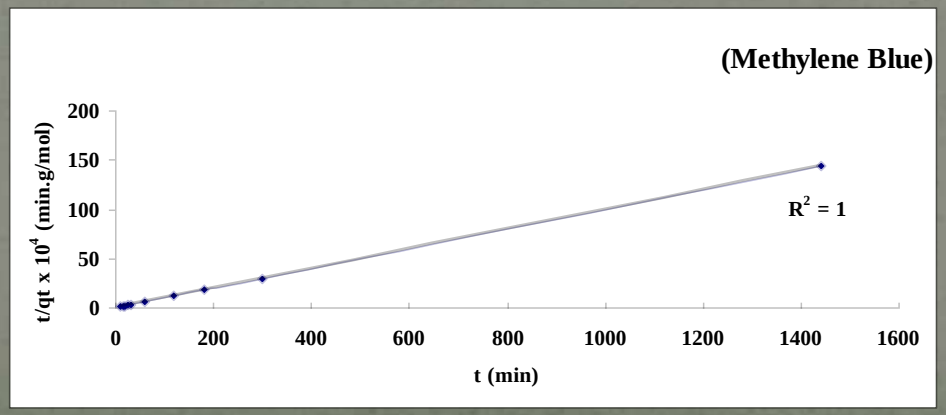




معادلة الرتبة الثانية

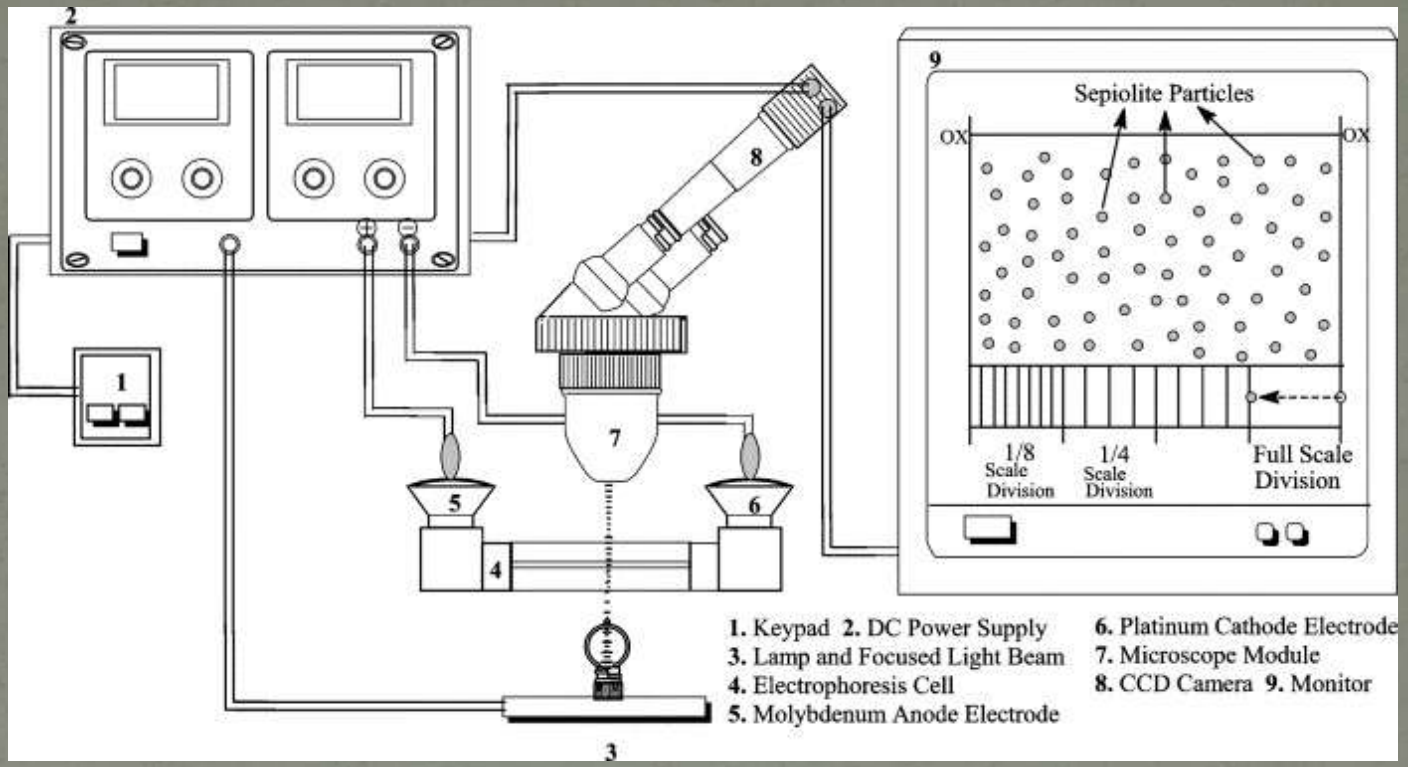
$$t/qt = 1/k_2q2 + (1/q_e)t$$





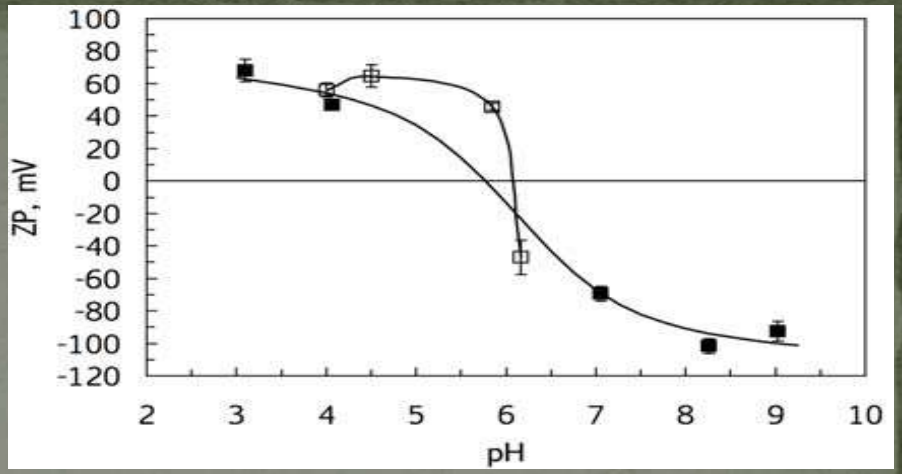
تعيين نقطة الشحنة الصفرية :

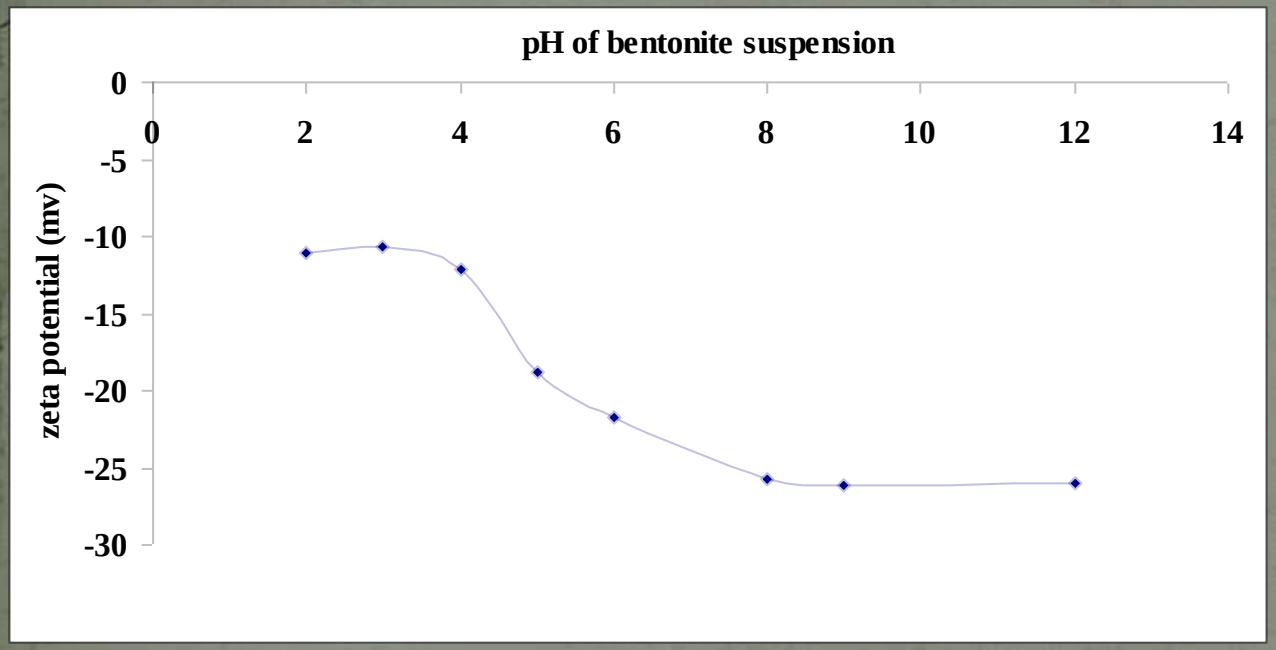
ولدراسة تأثير pH على الكمية الممتزة كان من الضروري تعيين نقطة الشحنة الصفرية ويتم تعيينها عن طريق رسم العلاقة بين جهد زيتا لمحلول البنتوينت عند قيم pH مختلفة وذلك باستخدام جهاز Zeta-meter.



Zeta-meter جهاز

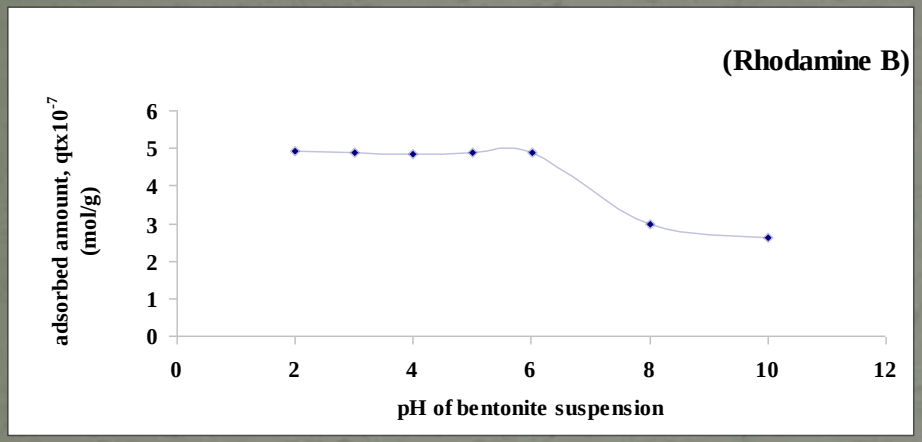
نتـــائـــج ســـابقـــة

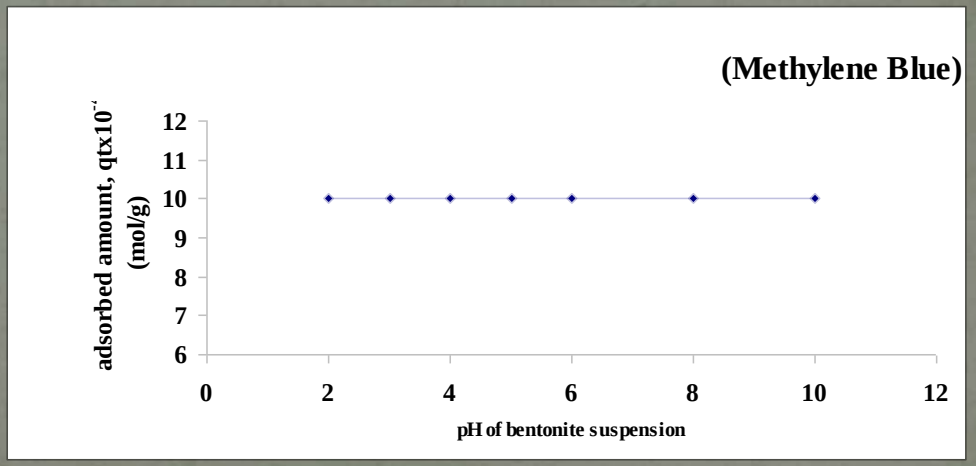


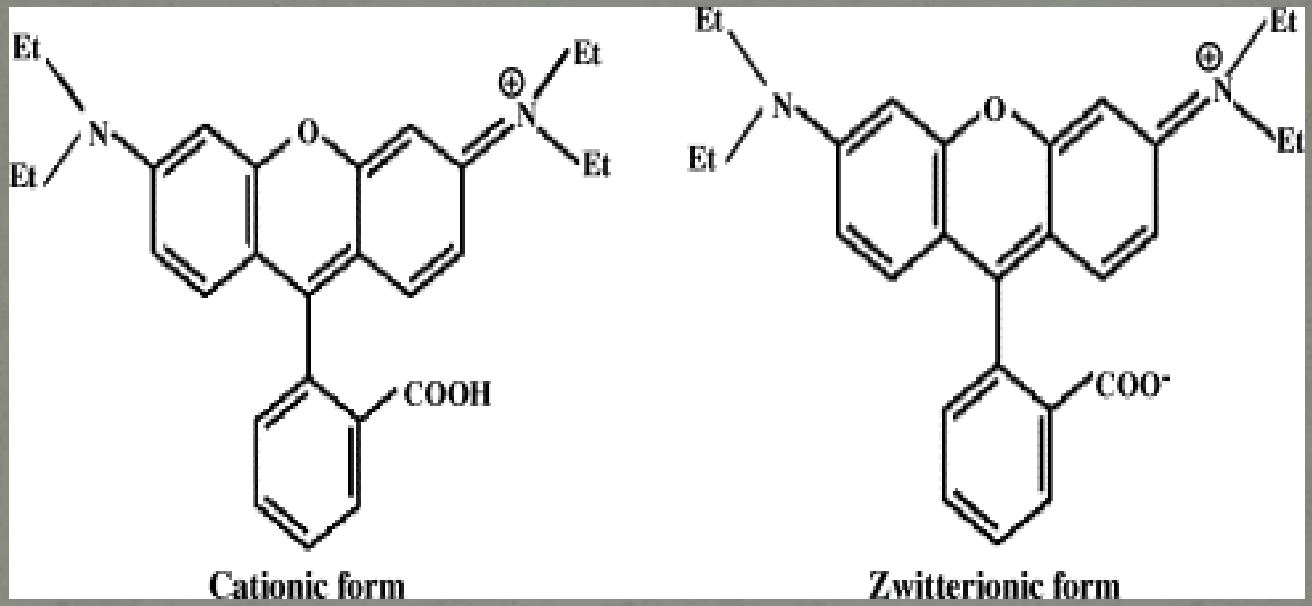


جهد زيتا للبنتونيت .1.0 g bentonite , in 50 ml of 1x10^{-5} M NaCl

تأثير pH على الكمية الممتزة :





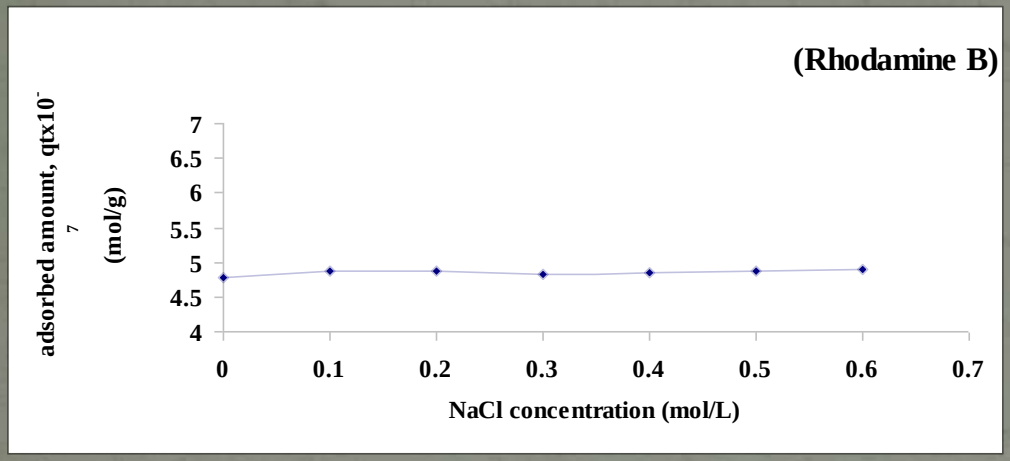


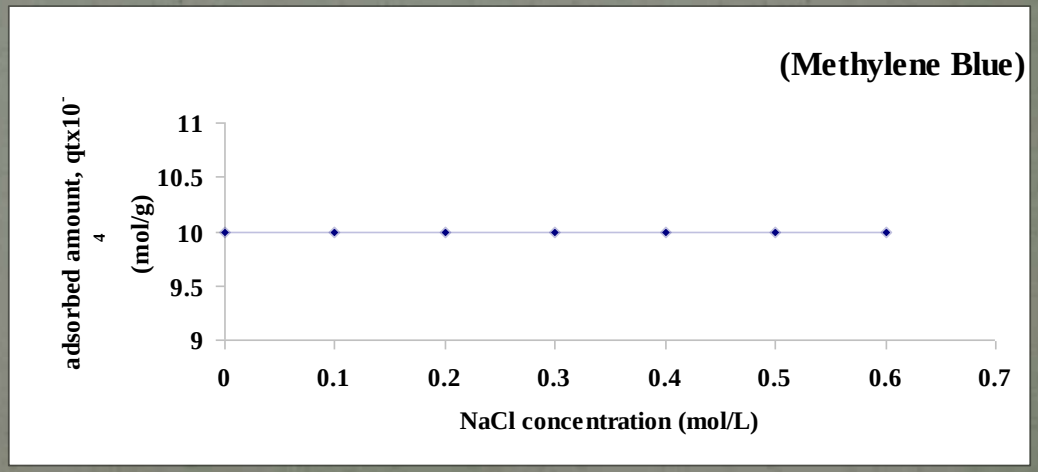
Zwitter ion of Rhodamine B

تأثير القوة الأيونية:

نتيجة لوجود الأملاح في مصارف المياه فقد تم دراسة تأثير القوة الأيونية على امتزاز الصبغتين (باستخدام تراكيز مختلفة من NaCl)

تأثير القوة الأيونية

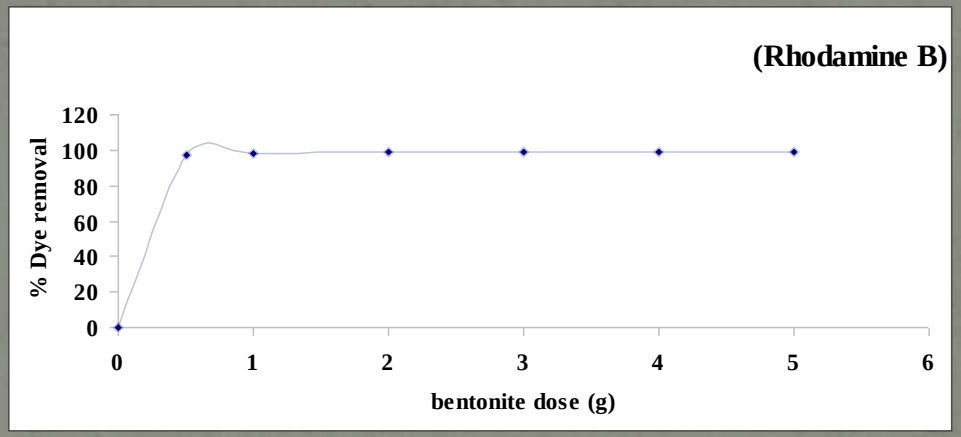


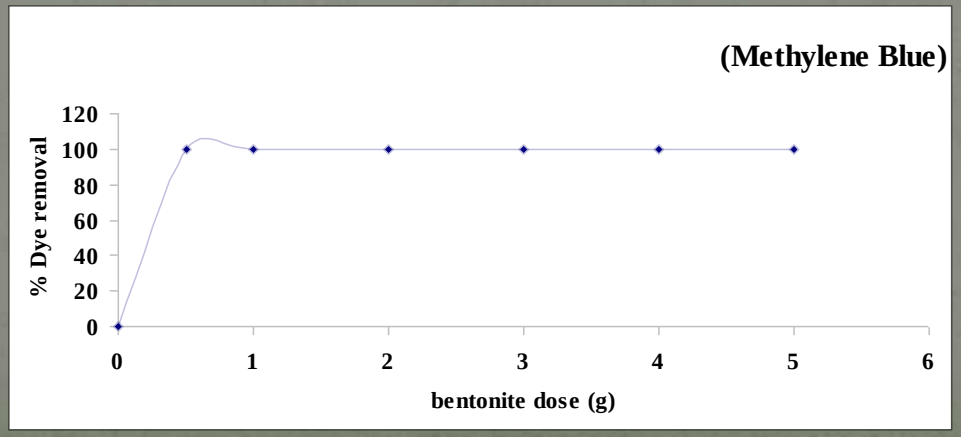


تأثير كمية الطين:

لمعرفة أفضل كمية طين تكون مناسبة للصبغة لتمتزها فقد تم دراسة تأثير كمية الطين .

تأثير كمية البنتونيت



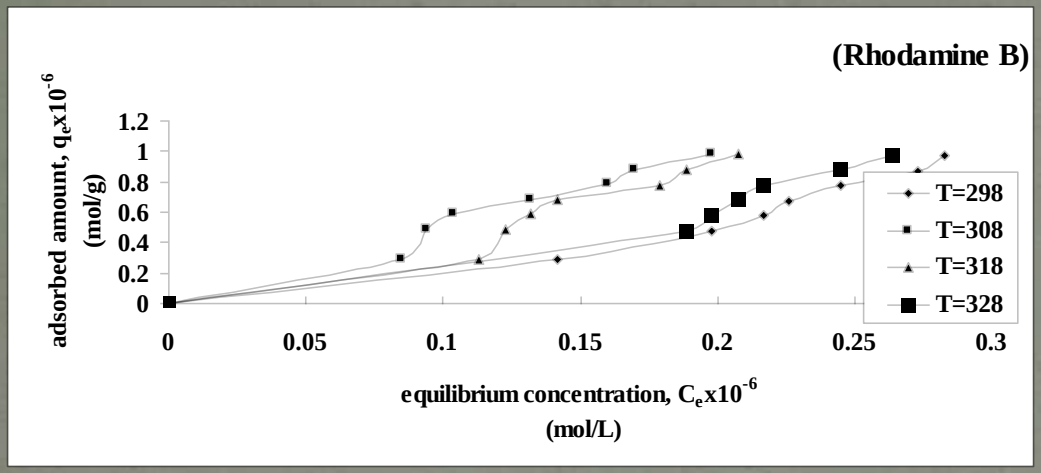


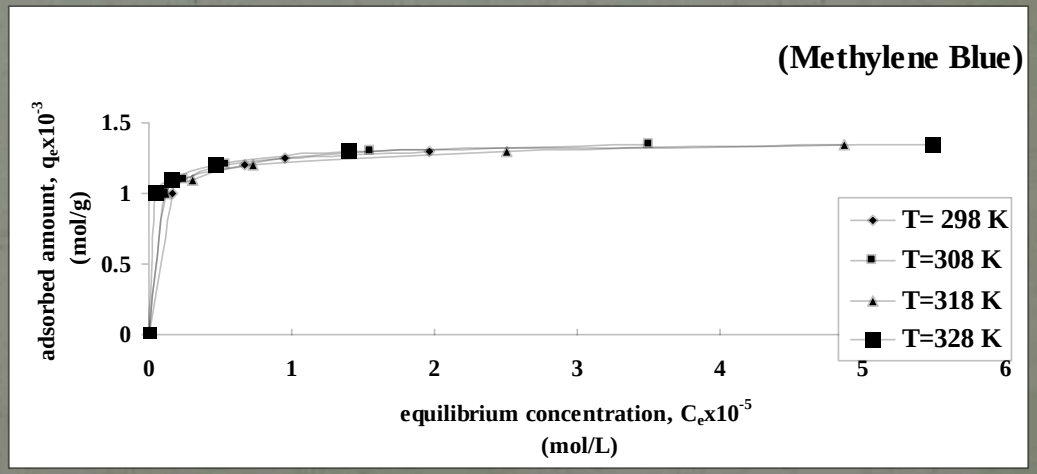
تأثير الحرارة على الكمية الممتزة:

تم دراسة الكمية الممتزة عند درجات حرارة مختلفة كما يلي :

298 - 308 - 318 - 328 K.

تأثير درجة الحرارة ومنحنيات الإمتزاز

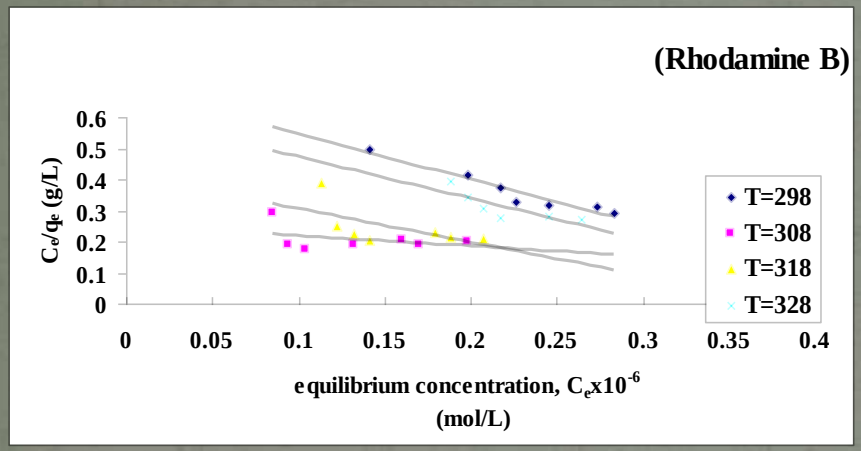


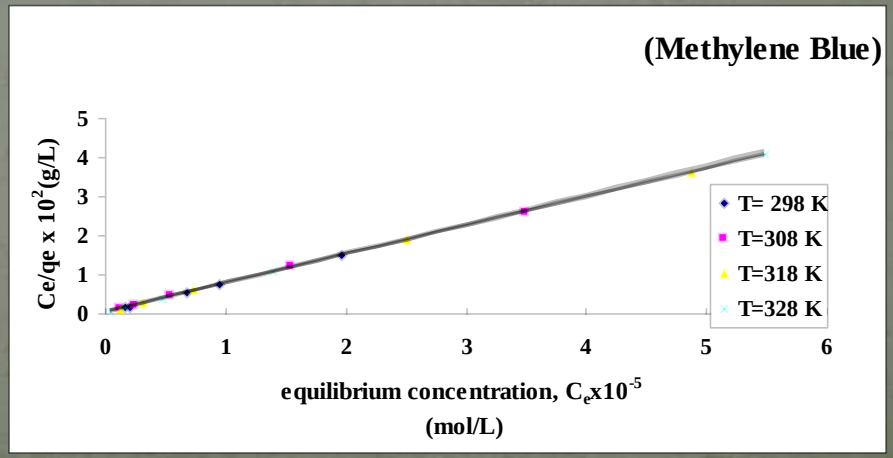


وعند تطبيق نتائج منحنيات الامتزاز على معادلات منحنيات الامتزاز المعروفة وهي معادلة لانجمير ومعادلة فريندلش حصلنا على ما يلي :

معادلة لانجمير

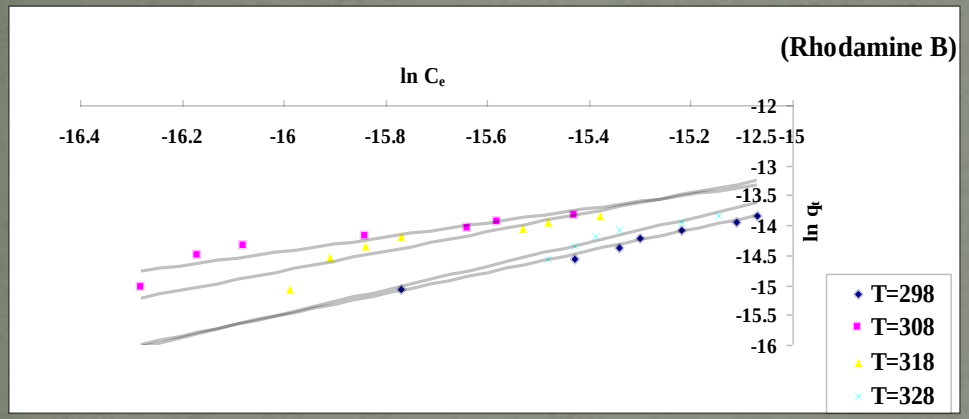
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K} + \frac{1}{Q_m} C_e$$

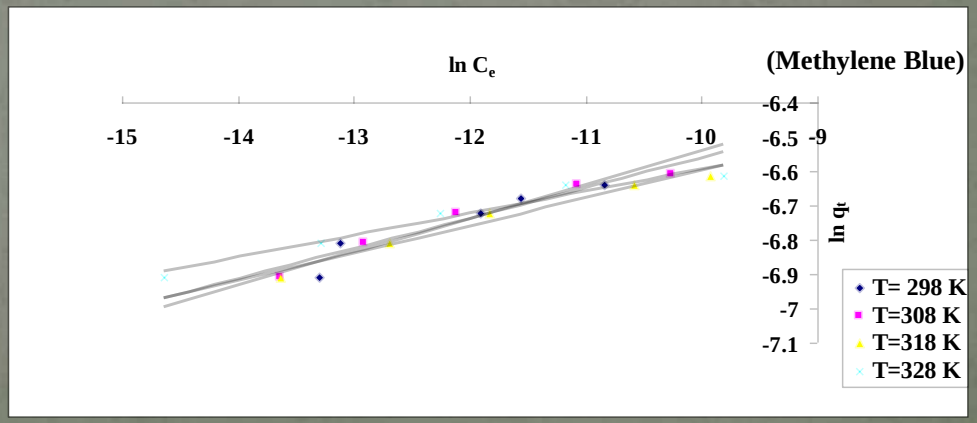




معادلة فريندلش

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

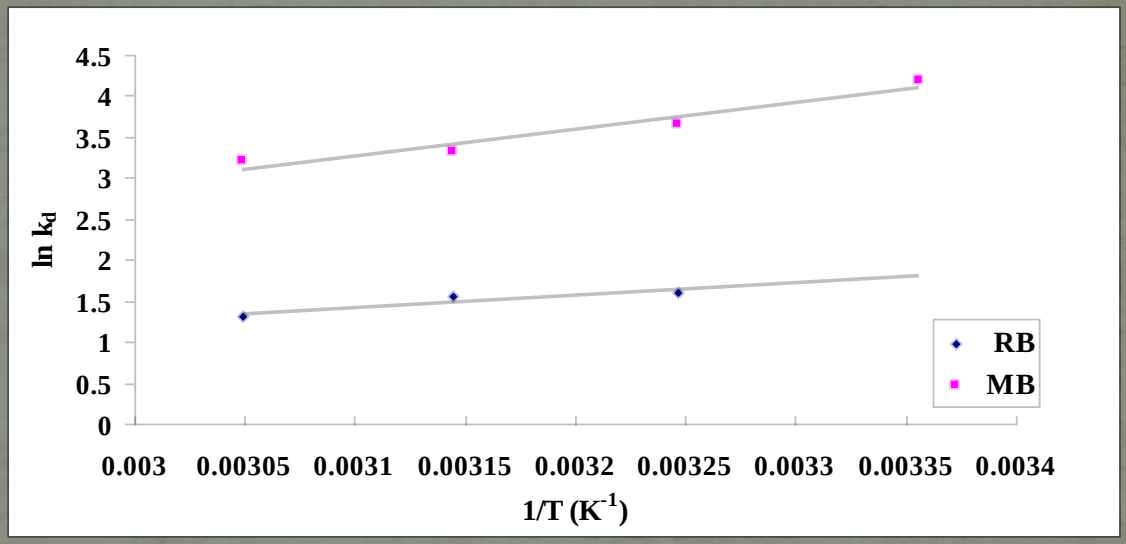




الحسابات الثيرموديناميكية:

تم حساب قيم الثوابت الثيرموديناميكية باستخدام المعادلات التالية:

- $\mathbf{Ln\ Kd = \Delta S / R - \Delta H / RT}$
- $\mathbf{\Delta G = - RT\ Ln\ Kd}$



Plot of ln kd Vs. 1/T

قيم بعض الثوابت الثيرموديناميكية

Dyes	ΔH	ΔS	ΔG (kJ mol^{-1})				R^2
	kJ mol^{-1}	J mol^{-1} K^{-1}	298 K	308 K	318 K	328 K	
Rhodamine B	-12.29	-26.32	-8.76	-9.99	-10.18	-9.83	0.857
Methylene Blue	-27.153	-57.03	-10.3	-9.345	-8.77	-8.72	0.9411

مقارنة الكمية الممتزة مع الأبحاث السابقة:

عند مقارنة الكمية الممتزة التي حصلنا عليها مع القيم المنشورة في الأبحاث السابقة وجدنا أن الكمية الممتزة لصبغة Methylene Blue كانت أعلى مقارنة مع أبحاث سابقة استخدمت فيها مواد مازة مختلفة في أبحاث مختلفة.

المادة المازة	الكمية الممتزة mol/g	سنة البحث
Activated carbon	0.16×10^{-3}	2004
Clay	0.19×10^{-3}	2004
Natural zeolite	4.50×10^{-5}	2005
Clay (montmorillonite + nontronite)	0.06×10^{-3}	2006
Sepiolite	$(1.63–2.73)\times10^{-4}$	2007
Clay (montmorillonite)	0.31×10^{-3}	2008
Saudi Bentonite	**1.34×10^{-3}**	البحث الحالي

الخلاصة:

١- وجد أن الكمية الممتزة لصبغة Methylene Blue أعلى من الكمية الممتزة لمواد مازة أخرى وهذا قد يعزى إلى ارتفاع مساحة السطح بالرغم أن البنتونيت المستخدم **غيـــر معالـــج**.

٢- عند تطبيق الامتزاز للصبغتين الممتزتين على سطح البنتونيت وجد أن الكمية الممتزة من Methylene Blue أعلى بكثيـــر من الكمية الممتزة في Rhodamine B وهذا يعود إلى اختلاف الحجم الجزيئي للصبغتين ، ما يجعل البنتونيت مادة مازة جيدة ممتازة للتطبيق على إزالة صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية.

٣- اتضح من خلال دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز أن بعض العوامل لا تؤثر على امتزاز الصبغة من محاليلها المائية ما يعني إمكانية معالجة المياه الملوثة تحت أي ظروف.

٤- عموماً ، نستطيع القول أنه يمكننا استخدام البنتونيت السعودي كمادة مازة قليلة التكلفة لإزالة الصبغات القاعدية من محاليلها المائية.

التوصيات:

١- بعد أن حصلنا على نتائج مشجعه في الدراسة نوصي بالمزيد من الدراسات القادمة لإزالة صبغـــات أخرى من المياه الملوثة بالأصباغ.

٢- في الدراسات المستقبلية سوف نقوم بعمل معالجة لسطح البنتونيت السعودي من أجل زيـــادة كفاءته كمادة مازة بعدة طرق سواء كيميائية أو ميكانيكية أو حرارية ليمكننا من إزالة العديد من الملوثات في المياه الملوثة.

Thank You